

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-030585

(43)Date of publication of application : 09.02.1988

(51)Int.Cl.

C09K 11/59
// H01J 29/20

(21)Application number : 61-172881

(71)Applicant : KASEI OPTONIX CO LTD

(22)Date of filing : 24.07.1986

(72)Inventor : MIKAMI TOMOKI
YOKOTA SHINJI

(54) SILICATE PHOSPHOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the initial deterioration of the brightness and afterglow, by incorporating a particular trivalent element and a particular pentavalent element in predetermined amounts in a silicate phosphor contg. manganese as an activator.

CONSTITUTION: A particular trivalent element and a particular pentavalent element are incorporated in a silicate phosphor contg. manganese as an activator. The trivalent element is indium or a combination of indium and boron, while the pentavalent element is at least one member selected from among arsenic, antimony, and bismuth. The trivalent element content is 1×10^{-4} to 2×10^{-2} g-atom/mol, provided that the content is 1×10^{-4} to 1×10^{-2} g-atom/mol when the trivalent element consists of only indium. The pentavalent element content is 3×10^{-3} g-atom/mol or less, and the molar ratio of the trivalent element to the pentavalent element is 1.5 or more, thus according the aimed silicate phosphor.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭63-30585

⑫ Int. Cl.⁴
C 09 K 11/59
H 01 J 29/20

識別記号
CPR

庁内整理番号
7215-4H
6680-5C

⑬ 公開 昭和63年(1988)2月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 硫酸塩蛍光体

⑮ 特 願 昭61-172881

⑯ 出 願 昭61(1986)7月24日

⑰ 発 明 者 三 上 知 綱 神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプトニクス株式会
社小田原工場内
⑱ 発 明 者 横 田 伸 司 神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプトニクス株式会
社小田原工場内
⑲ 出 願 人 化成オプトニクス株式 東京都港区芝大門2丁目12番7号
会社
⑳ 代 理 人 弁理士 山下 穰平

明 細 書

1. 発明の名称

硫酸塩蛍光体

2. 特許請求の範囲

(1) マンガンを付添剤として含有し3個の元素と5個の元素を含有する硫酸塩蛍光体において、該3個の元素がインジウム又はインジウムと銅、該5個の元素が硫黄、アンチモン、ホウビスマスの少なくとも1種であり、該3個の元素の含有量が $1 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-2}$ グラム原子/モル、3個の金属がインジウムだけの場合は $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$ グラム原子/モル、該5個の元素の含有量が 2×10^{-3} グラム原子/モル以下であり、且つ上記3個と5個の元素の含有量のモル比(3個の元素/5個の元素)が1.5以上であることを特徴とする硫酸塩蛍光体;

(2) 前記硫黄の含有量が 1×10^{-3} グラム原子/モル以下であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の硫酸塩蛍光体;

(3) 前記3個の元素の含有量がインジウムと銅

の場合 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ グラム原子/モルの範囲インジウムだけの場合 $2 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-2}$ グラム原子/モルであってモル比(3個の元素/5個の元素)が1.8以上であることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の硫酸塩蛍光体;

(4) 前記含有量のモル比(3個の元素/5個の元素)が1.8以上であることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項のいずれかに記載の硫酸塩蛍光体;

(5) 前記5個の元素が硫黄のみであって、且つ前記含有量のモル比(3個の元素/5個の元素)が5以上であることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載の硫酸塩蛍光体;

(6) 前記硫黄の含有量が $1 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-3}$ グラム原子/モルの範囲であることを特徴とする特許請求の範囲第2項ないし第5項のいずれかに記載の硫酸塩蛍光体;

(7) 前記マンガンの付添量が $1 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2}$

**本系統專利資料僅供參考，不作為準駁依據，所有資料以經濟部智慧財產局公告為準 | 中文造字安裝程式：(約1.6M)

00140127 -- 核准公告專利公報資料

螢光體	
專利公告號	00140127 說明書影像 / 權利異動 / 雜項資料 / 圖
卷號	17
期號	24
公告日期	1990/08/21
專利類型	發明
國際專利分類號	C09K 11/57, C09K 11/59, C09K 11/63
申請案號	0076103280
申請日期	1987/06/09
申請人	化成歐普東尼克斯股份有限公司; 日本
發明人	三上知樹; 日本 大繼進; 日本 夏?光晴; 日本 德永幸男; 日本 橫田伸司; 日本
代理人資訊	何金塗; 台北市大安區敦化南路二段七十七號八樓
摘要	一種矽酸塩螢光體，含錳為賦活劑，並含有三價元素和五價元素，其特徵為，該三價元素為硼和銲至少其一，該五價元素為砷，銻，和銲至少其一，而該三價元素之含

第 92136430 號初審引證附件

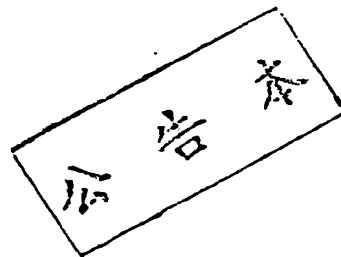
	<p>量為 $1 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-2}$ 克原子／莫耳，該五價元素之 含量為 3×10^{-3} 克原子／莫耳以下，且上述三價和五價元 素的含量莫耳比（三價元素／五價元素）為 1.5 以上者。</p> <p>1986 年 6 月 26 日在日本申請專利第 61-148035 號</p> <p>1986 年 7 月 24 日在日本申請專利第 61-172881 號</p>
--	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

進類科技股份有限公司 (c) Copyright 2003 Learningtech Corp. TEL:+886-3-402-4200 · 402-4201 Fax:+886-3-402-4632

140127

日 期	76 6 P
號	7610 3220
別	C09K

(以上各欄由本局填註)



發明專利說明書

一、發明名稱	螢光體	
二、發明人	姓名	三上知樹
	國籍	日本
	地址	神奈川縣小田原市曾比 2448-1
	姓名	德永幸男
	國籍	日本
	地址	神奈川縣小田原市酒匂 5 - 5 - 39
	姓名	夏野光晴
	國籍	日本
	地址	神奈川縣秦野市洪沢 1005-4
	姓名	大纒進
	國籍	日本
	地址	神奈川縣藤沢市藤沢 3650
	姓名	横田伸司
	國籍	日本
	地址	神奈川縣小田原市久野 296-1

140127

申請日期	
案號	
類別	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱

三、申請人

姓名

國籍

地址

代表人姓名

日商・化成歐普東尼克斯股份有限公司
化成オプトニクス株式會社

日本

東京都港區芝大門2丁目12番7號

新井喜久次

發明名稱：螢光體

發明摘要：

一種矽酸塩螢光體，含錳為賦活劑，並含有三價元素和五價元素，其特徵為，該三價元素為硼和銦至少其一，該五價元素為砷，銻，和鉛至少其一，而該三價元素之含量為 $1 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-2}$ 克原子/莫耳，該五價元素之含量為 3×10^{-3} 克原子/莫耳以下，且上述三價和五價元素的含量莫耳比（三價元素/五價元素）為 1.5 以上者。

1986年6月26日在日本申請專利第61-148035號

1986年7月24日在日本申請專利第61-172881號

本發明說明：

本發明係關於含錳做為賦活劑之矽酸塩螢光體，尤指含有特定三價元素和五價元素在特定量比範圍內，得以改善亮度或殘光初期劣化的矽酸塩螢光體。

近年來，以細密文字或圖形顯示的電腦終端機顯示裝置，飛機管制系統的顯示裝置等。亟需使用高解析度的陰極射線管。

此類高解析度陰極射線管的螢光膜，大多使用長殘光性的螢光體。

一般而言，構成此類螢光膜的螢光體，其殘光時間（在本說明書中指激勵停止後發光亮度降到激勵時 10 % 為止所需時間，即意指「 $1/10$ 殘光時間」）必須較構成普通陰極射線管的螢光膜之短殘光性螢光體長約十餘倍至數十倍以上。

然而，此類長殘光性發綠色光矽酸鋅螢光體，已知有錳和砷賦活矽酸鋅螢光體（P 39 螢光體），或錳賦活矽酸鋅螢光體（P 1 螢光體），尤其是 P 39 螢光體大量提供實用中。

可是在提供各種用途中，發現亮度，殘光，劣化，塗佈特性等有許多缺點，亟需有所改良。例如美國專利第 4,231,892 號，日本專利公告 58-151322 號，美國專利第 4,551,397 號等，即提議各種各樣的組成。

然而，一般使用含有錳做為賦活劑的矽酸塩螢光體製成的映像管，在製造後，於管面上同一圖案顯示數小時至

數十小時後，即需進行線性調整等初期調整。

使用習知矽酸塩螢光體的螢光膜，由於上述顯示，在受到電子射線照射到的部份，其殘光較未受到的部份為短（初期殘光劣化），且亮度降度（初期亮度劣化），為其缺點。由於映像管的初期調整複雜，數量衆多的映像管非長時間侵蝕不可，且其後之劣化難測。因此，製品各電路的設定困難，且初期調整時的圖像因亮度劣化而留在圖面上，又因部份的殘光劣化，在該部份即發生粗糙，問題衆多。

本發明之目的，在於提供含錳為賦活劑之矽酸塩螢光體，大為改善電子射線等的初期殘光劣化和初期亮度劣化。

本發明人等為求達成上述目的，就矽酸塩螢光體進行種種研究結果，在含錳為賦活劑的矽酸塩螢光體中，今含有特定三價元素和特定五價元素在特定莫耳比時，發現可大為改善上述劣化，而完成本發明。

又，在前述美國專利第 4,231,892 號公報中，雖揭示含上述三價和五價元素同等莫耳的 P 39 螢光體，但本發明人等發現大為改變其量比，即可解決上述問題。

本發明之矽酸塩螢光體，是在含錳為賦活劑的含三價和五價元素的矽酸塩螢光體中，其特徵為，該三價元素為硼和銦至少其一，該五價元素為砷，銻，和鉍至少其一，該三價元素含量為 $1 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-2}$ 克原子 / 莫耳，該五價元素含量為 3×10^{-3} 克原子 / 莫耳以下，且該三價和五價元素含量的莫耳比（三價元素 / 五價元素）在 1.5

以上。

含錳為賦活劑的矽酸塩螢光體，最具代表性者為錳賦活矽酸鋅螢光體，此外尚有二價金屬陽離的矽酸塩螢光體，諸如錳賦活矽酸鎂系螢光體，錳和鋁賦活矽酸鈣系螢光體等。

以下就本發明最具代表性的錳賦活矽酸鋅系螢光體之製法，詳細說明之。

首先，螢光體原料使用：

- (i) 氧化鋅 (ZnO)，或碳酸塩，草酸塩等在高溫時容易變成 ZnO 的鋅化合物；
- (ii) 二氧化矽 (SiO_2)，或矽酸乙酯，矽酸等在高溫時容易變成 SiO_2 的矽化合物；
- (iii) 二氧化錳 (MnO_2)，或金屬錳，碳酸塩，鹵化物，硝酸塩，硫化物等高溫時可變成二氧化錳的錳化合物；
- (iv) 鈮和硼之氧化物，或高溫時容易變成鈮和硼氧化物的鈮和硼化合物；
- (v) 砷，銻和鉛之氧化物，或其金屬，鹵化物等在高溫時容易變成砷，銻和鉛氧化物之砷，銻和鉛化合物。

量取上述螢光體原料，加以充分混合，可得螢光體原料混合物。混合時可用球磨機，混磨機，乳鉢等，以乾式進行，然而亦可用水，酒精，弱酸等為媒質做成懸浮狀態，以濕式進行。所得螢光體為提高發光亮度，粉體特性等

，可在螢光體原料混合物內再添加混合融劑。

又上述原料中 (iv) 和 (v) 在高溫燒烤時，有部份揮發的傾向，視燒烤溫度和時間，需多加一些。

其次，將上述螢光體原料混合物，充填於氧化鋁坩堝，石英坩堝等耐熱性容器內，進行燒烤。燒烤是在空氣中（氧化性氛圍中），氮氣氛圍和氫氣氛圍等中性氛圍中，或含少量水氣的氮氣氛圍和碳氛圍等還原性氛圍中，於 $1000^{\circ}\text{C} \sim 1350^{\circ}\text{C}$ ，最好 $1200^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$ ，進行一次至數次（3 - 4 次）。又，上述螢光體的母體原料在 $500 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ 暫燒烤，使母體原料的粒度成長，可得更好結果。

燒烤時間視耐熱性容器內充填的螢光體原料混合物量，所採用燒烤溫度等而異，但一般在上述燒烤溫度範圍時，以 0.5 ~ 6 小時為宜，而以 1 - 4 小時為佳。燒烤後，將所得燒烤物粉碎，洗淨（水或弱磺酸，弱鹼，或弱有機酸為之亦可），乾燥，篩選等，按照螢光體製造業一般採用的各項操作加以處理，即可得本發明之螢光體。

如此所得本發明螢光體，與矽酸鋅螢光體（P 39），分別利用沉降塗佈法，均勻塗佈在玻璃板上，形成螢光膜，依照管製造法製成映像管，採用各映像管在螢光面連續激勵，測定其發光強度劣化特性的結果，如第 1 圖所示。

由該圖可知本發明矽酸鋅螢光體與習用品相較，大為改善發光強度劣化特性。

下表 1 表示殘光劣化特性的測定結果，本發明矽酸鋅螢光體與習用品相較，顯示殘光劣化特性優越。（且殘光

稍有加長傾向)。

表 1

	照射前的 1/10 殘光時間	照射後的 1/10 殘光時間	比率
本發明	55 ms	55 ms	1.0
習用品	53 ms	48 ms	0.9

第 2 圖表示 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}, \text{B}, \text{As}$ 螢光體中初期殘光劣化特性與硼(三價)含量之關係。由第 2 圖亦可知，自初期殘光劣化特性觀點言，已知 B/As 莫耳比 1 時會劣化，此值提高到 1.5 以上時即不劣化。

第 3 圖表示初期殘光劣化特性和銦(三價)含量之關係。圖中曲線 1 表示 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}, \text{In}, \text{As}$ 螢光體 ($\text{As} = 1 \times 10^{-4}$ 克原子/莫耳)，曲線 2 表示 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}, \text{B}, \text{In}, \text{As}$ 螢光體 ($\text{B} = 2 \times 10^{-3}$ 克原子/莫耳， $\text{As} = 1 \times 10^{-4}$ 克原子/莫耳)。第 2 圖中與第 3 圖相同。

第 4 A 圖表示 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}, \text{B}, \text{As}, \text{Sb}$ 螢光體中，硼(三價)與銻(五價)含量一定時 ($\text{B} = 2.2 \times 10^{-3}$ 克原子/莫耳， $\text{Sb} = 1.3 \times 10^{-3}$ 克原子/莫耳)，砷(五價)含量和莫耳比(三價元素/五價元素)與 1/10 殘光時間及殘光劣化特性之關係。

第 4 B 圖表示在第 4 A 圖同樣螢光體中，硼含量一定時，銻，砷含量和莫耳比(三價元素/五價元素)與 1/10 殘光時間及殘光劣化特性之關係。圖中曲線 a, b 表示 As

量與 $1/10$ 殘光時間之關係，曲線 1，2 表示對 As 量的殘光劣化特性，曲線 1，a 表示 2×10^{-3} 克原子 / 莫耳情況，曲線 2，b 表示 Sb 含量為零的情況。

第 5 圖和前圖同樣，表示銦和銻含量一定，以及銦和硼及銻含量一定時，硼含量與 $1/10$ 殘光時間及殘光劣化特性的關係。

由以上各圖可知，（三價元素 / 五價元素）莫耳比值較習知為高時，殘光劣化特性有顯著改善。

第 6 圖表示在三價元素僅含硼的本發明矽酸塩螢光體中，硼含量與相對亮度的關係。

第 7 圖表示三價元素僅有銦時，銦含量與相對亮度的關係，由此可知銦大量添加時，相對亮度顯著降低，故不宜。因此，銦含量以 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$ 克原子 / 莫耳範圍為適當，而以 $2 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3}$ 克原子 / 莫耳範圍為佳。

由上述曲線圖，可知三價元素含量以 $1 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-2}$ 克原子 / 莫耳為妥當。

尤其是，僅有硼時的含量為 $2 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-2}$ 克原子 / 莫耳，五價元素為 3×10^{-3} 克原子 / 莫耳以下，硼和五價元素含量的莫耳比（三價元素 / 五價元素）在 1.5 以上時為適當，以 1.8 以上為佳。三價元素僅有銦時為 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$ 克原子 / 莫耳，五價元素為 3×10^{-3} 克原子 / 莫耳以下，三價和五價元素含量的莫耳比（三價元素 / 五價元素）在 1.5 以上為適當，而以 1.8 以上更佳。

。上述莫耳比上限，在五價元素僅砷時為 500，而五價元素中銻，鉍至少有其一時以 50 為宜，上述五價元素含量下限可用到 7×10^{-5} 克原子 / 莫耳左右。又，自本發明效果觀點言，三價元素選硼較銨為佳，五價元素以含砷為佳，此時較佳砷含量為 $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ 克原子 / 莫耳，以 $7 \times 10^{-5} \sim 8 \times 10^{-4}$ 克原子 / 莫耳更佳，此時的硼含量以 $3 \times 10^{-3} \sim 1.2 \times 10^{-2}$ 克原子 / 莫耳範圍為佳。如此，五價元素只有砷，或含適量砷時，上述莫耳比以 5 以上為佳。

又，本發明中的銻賦活量，通常以 $1 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2}$ 克原子 / 莫耳範圍適合實用，尤以 $2 \times 10^{-3} \times 1 \times 10^{-2}$ 克原子 / 莫耳範圍為佳。

再者，本發明效果，只有在前述特定元素才可得效果，其他三價和五價元素則無跡象。

綜上所述，本發明含銻為賦活劑的矽酸塩螢光體中，由於含特定三價元素和五價元素在特定量比範圍內，可以顯著改善亮度或殘光的初期劣化。

茲在說明實施例之前，先敘述其所用試驗法。
利用可拆卸裝置的測定方法：

(1) 試樣製作：

於 2.5×3 公分試樣上，利用沉降法塗佈被檢查螢光體，製成螢光膜。

(2) 電子射線照射

將上述試樣設定於可拆卸電子射線刺激裝置（本公

司製品)，以加速電壓 20 kV，電流密度 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，以試樣電視幕大小為 1×1 公分，用電子射線照射 20 分鐘。

(3) 亮度測定

在上述電子射線照射期間，每隔 1 分鐘，用亮度計測量亮度。

(4) 殘光測定

在電子射線照射前後，於下述條件測定 1/10 殘光時間。加速電壓 15 kV，膠波寬 102.4ms，以負載 50% 的無偏向散焦光束激勵。電流密度為 $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

實施例 1

氧化鋅	ZnO	370 g
二氧化矽	SiO ₂	150 g
碳酸錳	MnCO ₃ · 0.5H ₂ O	2.5 g
三氧化銻	Sb ₂ O ₃	1.0 g

於上述原料添加 0.5 mol/l 的 B₂O₃ 水溶液 25 ml，0.05 mol/l 的 As₂O₃ 水溶液 5 ml，和純水 1.5ml，進行濕式球磨，然後乾燥粉碎，將此材料充填於氧化鋁坩堝，在 1300 °C 空氣中燒烤 4 小時。將此燒烤物粉碎。洗淨和乾燥，得組成式為 Zn₂SiO₄ : Mn_{0.008}，As_{0.0001}，B_{0.005}，Sb_{0.002} 的本發明螢光體。此螢光體含三價元素之硼 0.005 克原子 / (Zn₂SiO₄ 1 莫耳)，五價元素之砷和銻 0.0021 克原子 / (Zn₂SiO₄ 1 莫耳)，含量莫耳比 (三價元素 / 五價元素) 為 2.38。將此螢光體製成螢光膜，

進行前述強度劣化試驗後，測定發光強度維持率，為 99 %。
依同法製成的 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}_{0.0008} , \text{As}_{0.0001}$ 螢光體的
發光強度維持率為 94 %。

又，本發明螢光體的螢光膜無殘光劣化。

實施例 2

氧化鋅	ZnO	390 g
二氧化矽	SiO_2	150 g
碳酸錳	$\text{MnCO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	1.5 g
三氧化二硼	B_2O_3	0.5 g
三氧化二砷	As_2O_3	0.05 g

將上述原料以乾式球磨機充分粉碎混合，充填於氧化鋁坩堝，在 1250 °C 空氣中燒烤 4 小時後，與實施例 1 同樣，得組成式為 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}_{0.0005} , \text{As}_{0.0001} , \text{B}_{0.0006}$ 之本發明螢光體。

此螢光體之莫耳比（三價元素 / 五價元素）為 60，發光強度維持率為 99 %，尚無殘光劣化。

實施例 3

氧化鋅	ZnO	370 g
二氧化矽	SiO_2	150 g
碳酸錳	$\text{MnCO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	5 g
三氧化二銻	Sb_2O_3	0.5 g

將上述原料加適量純水，充分混合成糊狀，加 0.5 莫耳 / ℓ 的 B_2O_3 水溶液 5 ml 和 0.05 莫耳 / ℓ 的 As_2O_3 水溶液 5 ml，再加混合。然後，依實施例 1 同樣進行燒烤，洗

淨，得組成式為 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}_{0.015} , \text{As}_{0.0001} ,$
 $\text{B}_{0.002} , \text{Sb}_{0.001}$ 之本發明螢光體。此螢光體的莫耳比
 (三價元素 / 五價元素) 為 1.8，發光強度維持度為 98%，
 尚無殘光劣化。

實施例 4

氧化鋅	ZnO	390 g
二氧化矽	SiO_2	150 g
碳酸錳	$\text{MnCO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	2.5 g
硼砂	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	2.0 g
三氧化二砷	As_2O_3	0.05g
三氧化二銻	Sb_2O_3	0.5 g

將上述原料以乾式球磨機充分混合，充填於氧化鋁坩
 堝，在 1250℃ 空氣中燒烤 4 小時，與實施例 1 同樣，得
 組成式為 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}_{0.008} , \text{As}_{0.0001} , \text{B}_{0.006} ,$
 $\text{Sb}_{0.001}$ 的本發明螢光體。此螢光體的 (三價元素 / 五價
 元素) 莫耳比為 5.5，發光強度維持率為 98%，尚無殘光
 劣化。又，此螢光體在母體中可檢出微量 Na。

實施例 5

氧化鋅	ZnO	370 g
二氧化矽	SiO_2	150 g
碳酸錳	$\text{MnCO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	2.5 g
三氧化二硼	B_2O_3	0.5 g
三氧化二砷	As_2O_3	0.05 g
三氧化二銻	Sb_2O_3	1 g

碘化鋇 BaI_2 2.5 g

將上述原料以乾式球磨機充分粉碎混合後，充填於氧化鋁坩堝，於 1250 °C 空氣中燒烤 4 小時後，和實施例 1 同樣，得組成式為 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}_{0.008} , \text{B}_{0.006} , \text{Sb}_{0.002}$ 的本發明螢光體。

此螢光體的莫耳比（三價元素 / 五價元素）約 2.9，發光強度維持率為 99%，尚無殘光劣化。又，此螢光體自母體中檢出 0.1 重量 % 之 Ba。

實施例 6

氧化鋅	ZnO	370 g
二氧化矽	SiO_2	150 g
碳酸錳	$\text{MnCO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	2.5 g
三氧化二硼	B_2O_3	0.5 g
三氧化銻	Sb_2O_3	1 g

將上述原料以乾式球磨機充分粉碎混合，充填於氧化鋁坩堝。在 1250 °C 空氣中燒烤 4 小時，和實施例 1 同樣，得組成式為 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}_{0.008} , \text{B}_{0.006} , \text{Sb}_{0.002}$ 的本發明螢光體。

此螢光體的莫耳比（三價元素 / 五價元素）為 3，發光強度維持率為 99%，尚無殘光劣化。

實施例 7

氧化鋅	ZnO	370 g
二氧化矽	SiO_2	150 g
碳酸錳	$\text{MnCO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	2.5 g

三氧化二銦	In_2O_3	1.9 g
三氧化二砷	As_2O_3	0.05 g
三氧化二銻	Sb_2O_3	0.5 g

將上述原料以乾式球磨機充分粉碎混合，充填於石英坩堝，在 1300 °C 空氣中燒烤 4 小時，得組成式為 Zn_2SiO_4 : $\text{Mn}_{0.008}$, $\text{In}_{0.003}$, $\text{As}_{0.0001}$, $\text{Sb}_{0.001}$ 的本發明螢光體。

此螢光體的發光強度維持率 99 %，無殘光劣化。

習用螢光體 (Zn_2SiO_4 : $\text{Mn}_{0.008}$, $\text{As}_{0.0001}$) 的發光強度維持率為 94 %。

實施例 8

氧化鋅	ZnO	390 g
二氧化矽	SiO_2	150 g
碳酸錳	$\text{MnCO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	1.5 g
三氧化二銦	In_2O_3	0.6 g
三氧化二硼	B_2O_3	0.25 g
三氧化二砷	As_2O_3	0.05g
三氧化二銻	Sb_2O_3	1 g

將上述原料以乾式球磨機充分粉碎混合，充填於石英坩堝，在 1300 °C 空氣中燒烤 4 小時，得組成式為 Zn_2SiO_4 : $\text{Mn}_{0.005}$, $\text{In}_{0.001}$, $\text{B}_{0.003}$, $\text{As}_{0.0001}$, $\text{Sb}_{0.002}$ 之本發明螢光體。

螢光體的發光強度維持率為 99 %，無殘光劣化。

習用螢光體的發光強度維持率為 94 %。

實施例 9

氧化鋅	ZnO	390 g
二氧化矽	SiO ₂	150 g
碳酸錳	MnCO ₃ ·0.5H ₂ O	2.5 g
三氧化二銦	In ₂ O ₃	1.9 g
三氧化二銻	Sb ₂ O ₃	0.5 g

將上述原料以乾式球磨機充分粉碎混合，充填於石英坩堝，在 1300 °C 空氣中燒烤 4 小時，得組成式為 Zn₂SiO₄ : Mn_{0.008} , In_{0.003} , Sb_{0.001} 的本發明螢光體。

此發光強度維持率為 99 %，無殘光劣化。習用螢光體 (Zn₂SiO₄ : Mn_{0.008}) 的發光強度維持率為 93 %。

實施例 10

氧化鋅	ZnO	370 g
二氧化矽	SiO ₂	150 g
碳酸錳	MnCO ₃ :0.5H ₂ O	2.5 g
三氧化二銦	In ₂ O ₃	0.6 g
硼砂	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	2.1 g
三氧化二砷	As ₂ O ₃	0.09 g
三氧化二銻	Sb ₂ O ₃	0.5 g

將上述原料以乾式球磨機充分粉碎混合，充填於石英坩堝，在 1300 °C 空氣中燒烤 4 小時，得組成式為 Zn₂SiO₄ : Mn_{0.008} , In_{0.001} , B_{0.006} , As_{0.002} , Sb_{0.001} 的本發明螢光體。

此發光強度維持率為 99 %，無殘光劣化。習用螢光體

的發光強度維持率為 94 %。

實施例 11

氧化鋅	ZnO	390 g
二氧化矽	SiO ₂	150 g
碳酸錳	MnCO ₃ · 0.5H ₂ O	2.5 g
三氧化二銦	In ₂ O ₃	0.6 g
三氧化二砷	As ₂ O ₃	0.05 g

將上述原料以乾式球磨機充分粉碎混合，充填於石英坩堝，在 1300° 空氣中燒烤 4 小時，得組成式為 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}_{0.008}$ ， $\text{In}_{0.001}$ ， $\text{As}_{0.0001}$ 的本發明螢光體。

其發光強度維持率為 99 %，無殘光劣化。順帶地，組成式 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}_{0.008}$ ， $\text{As}_{0.0001}$ 的螢光體，其發光強度維持率為 94 %。

圖式之簡單說明：

第 1 圖為本發明矽酸鋅螢光體和習用品相較之發光強度劣化特性曲線圖。

第 2 圖為砷含量一定時，矽酸鋅螢光體初期殘光劣化特性與硼含量及莫耳比（三價元素 / 五價元素）之關係曲線圖。

第 3 圖為砷，或砷和硼含量一定時，初期殘光劣化特性和銦含量之關係曲線圖。

第 4 A 圖為硼和銻含量一定時，砷含量和莫耳比（三價元素 / 五價元素）與 1/10 殘光時間及殘光劣化特性關係曲線圖。

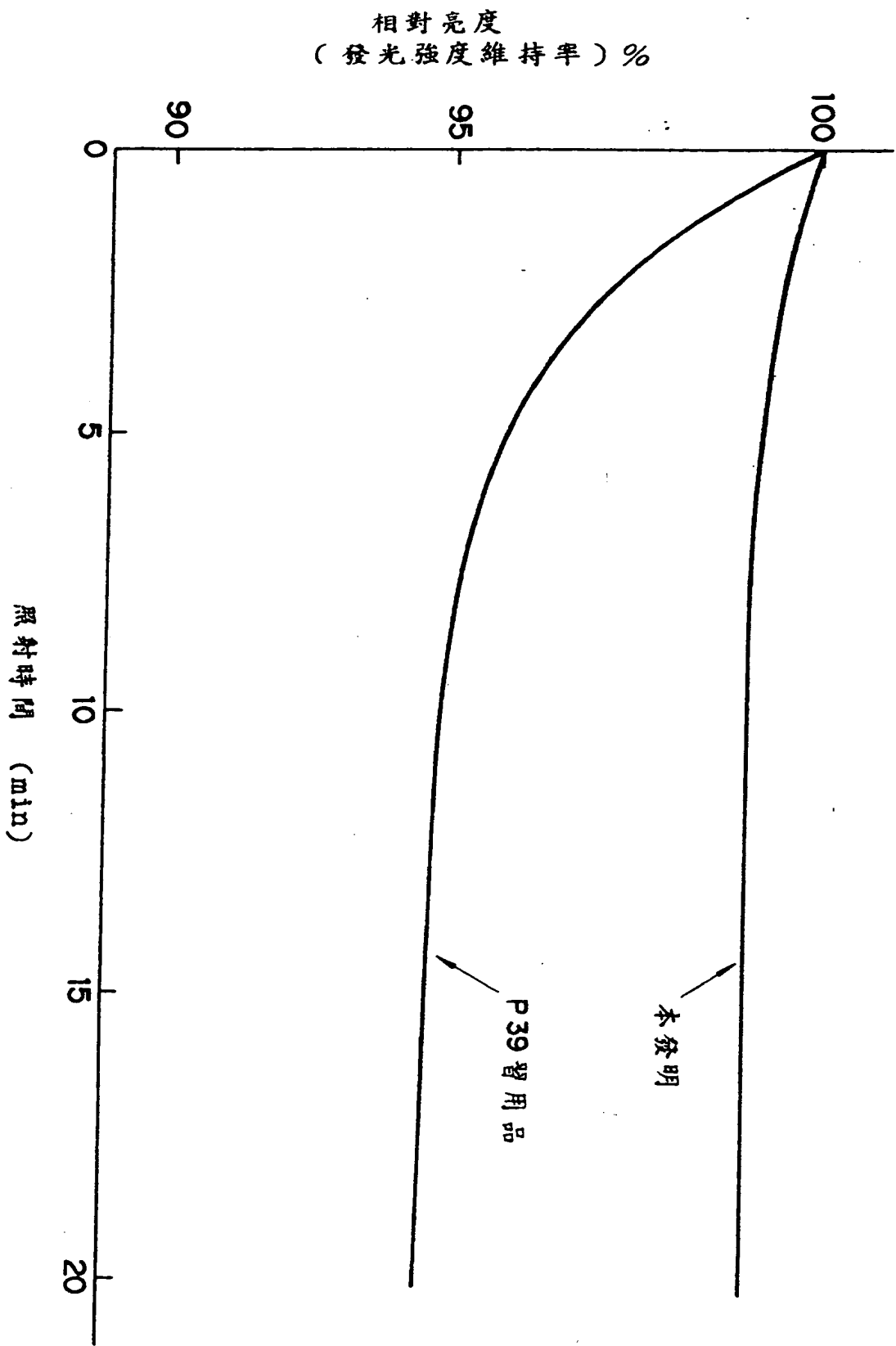
第 4 B 圖為硼含量一定時，砷含量和莫耳比（三價元素 / 五價元素）與 $1/10$ 殘光時間及殘光劣化特性的關係曲線圖。

第 5 圖為鋼和銻含量一定，以及鋼和硼及銻含量一定時，砷含量和 $1/10$ 殘光時間以及殘光劣化特性之關係曲線圖。

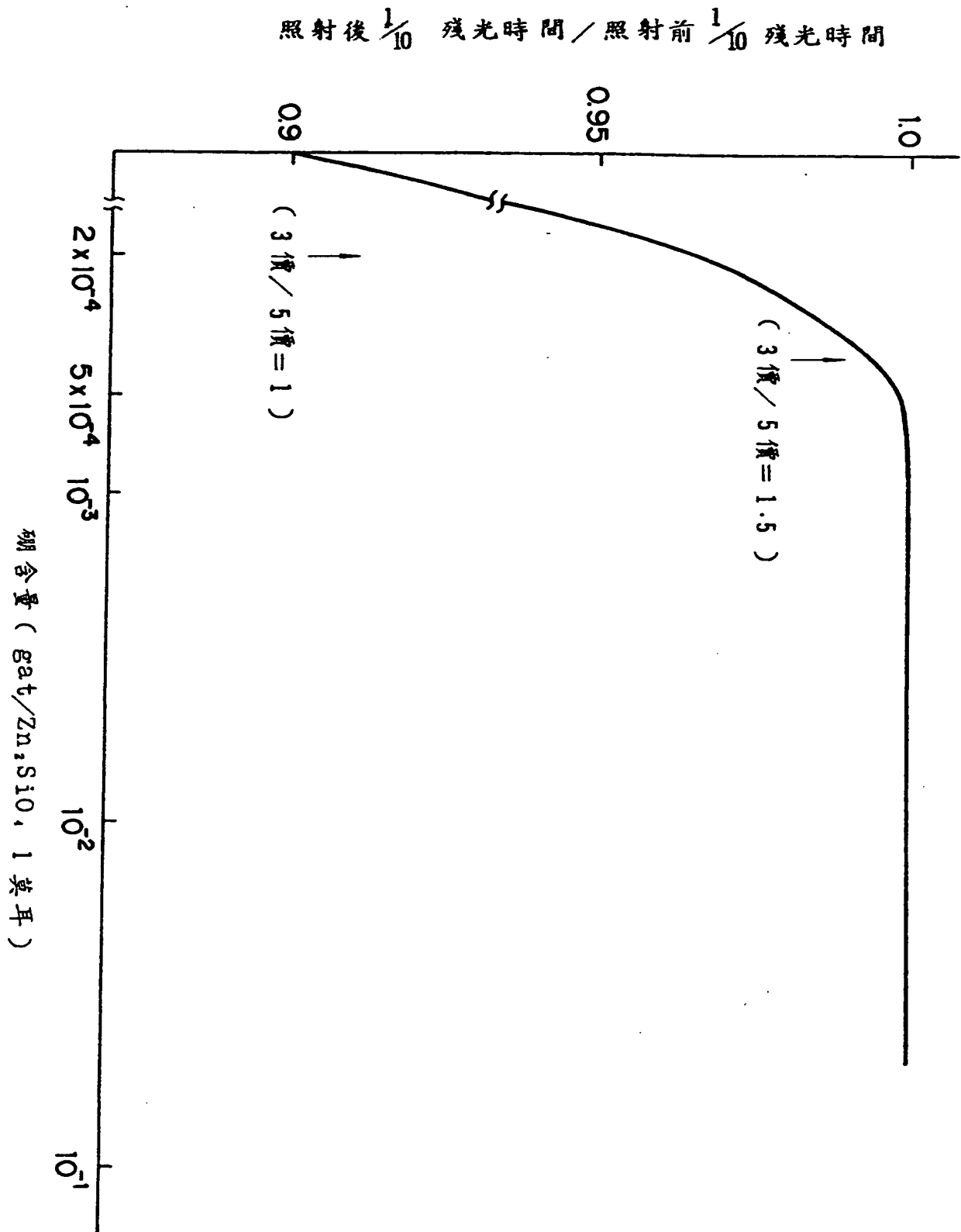
第 6 圖為僅有硼時，相對亮度與硼含量之關係曲線圖。

第 7 圖為三價元素僅鋼時，鋼含量與相對亮度間之關係曲線圖。

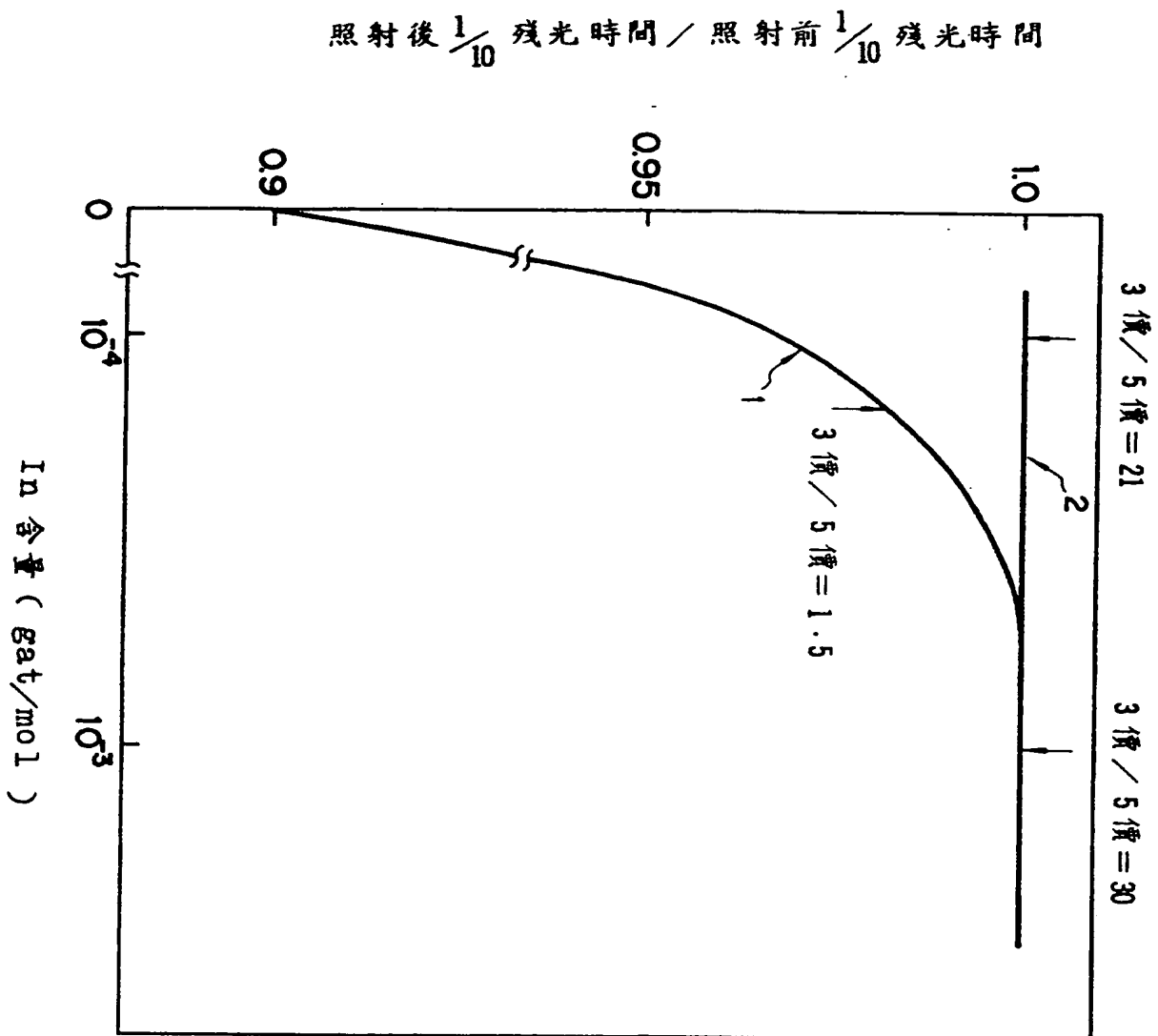
第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖



1...Zn₂SiO₄:Mn, In, As

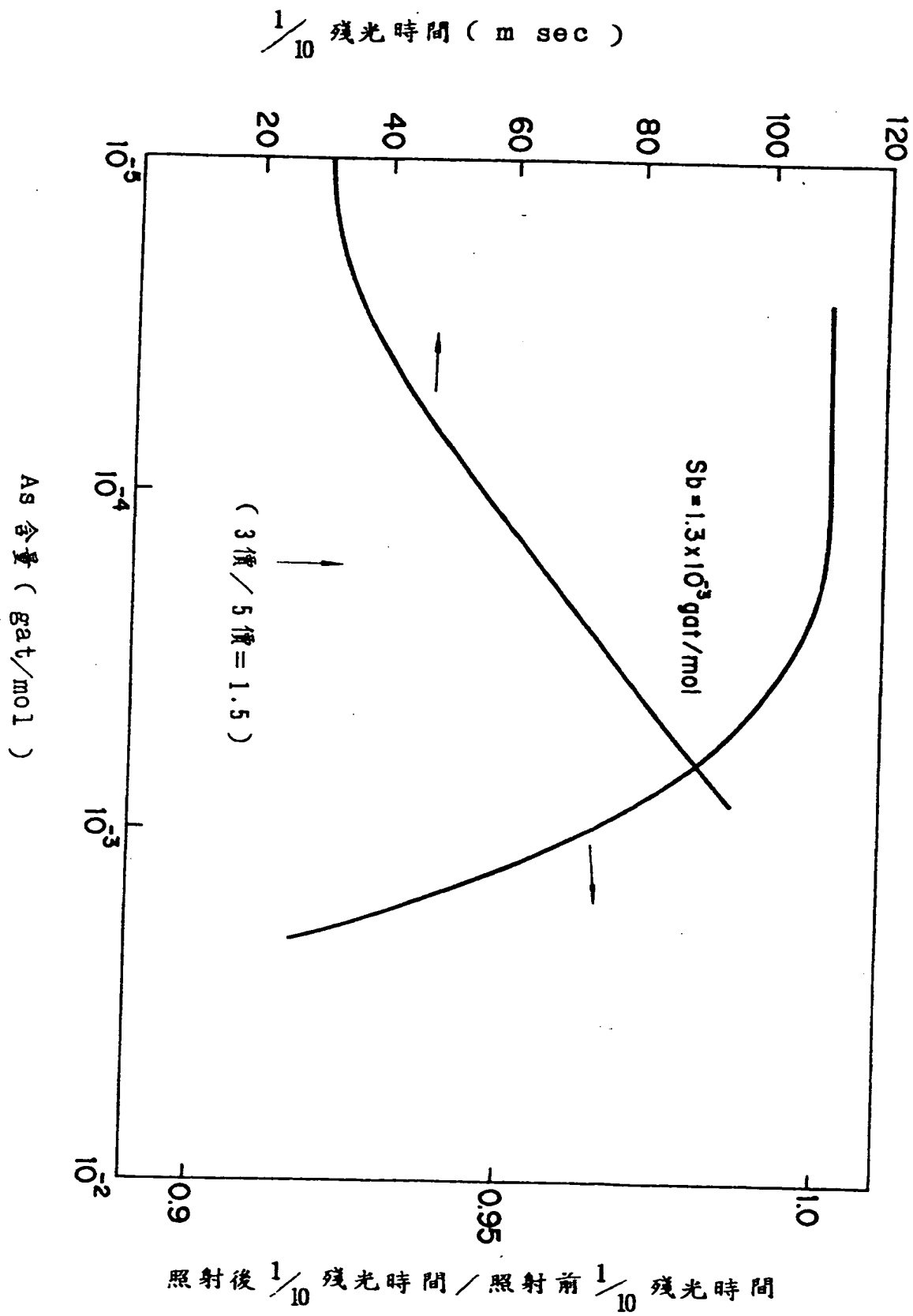
{ As = 1×10^{-4} gat/mol

2...Zn₂SiO₄:Mn, B, In, As

{ As = 1×10^{-4} gat/mol

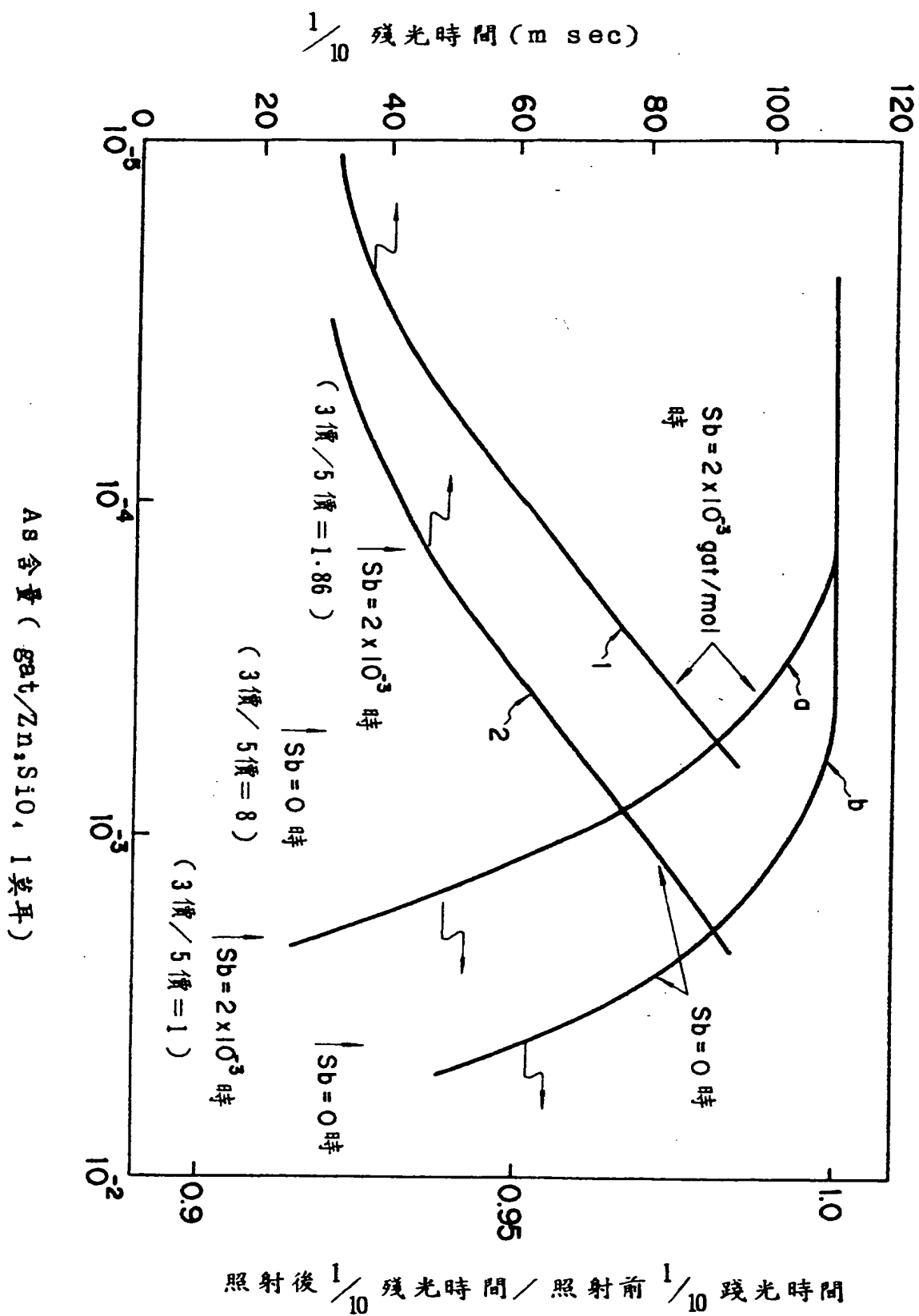
B = 2×10^{-2} gat/mol

第 4 圖 (A)

B: 2.2×10^{-3} gat/mol 時

B: 4×10^{-3} gat/mol 時

第 4 圖 (B)



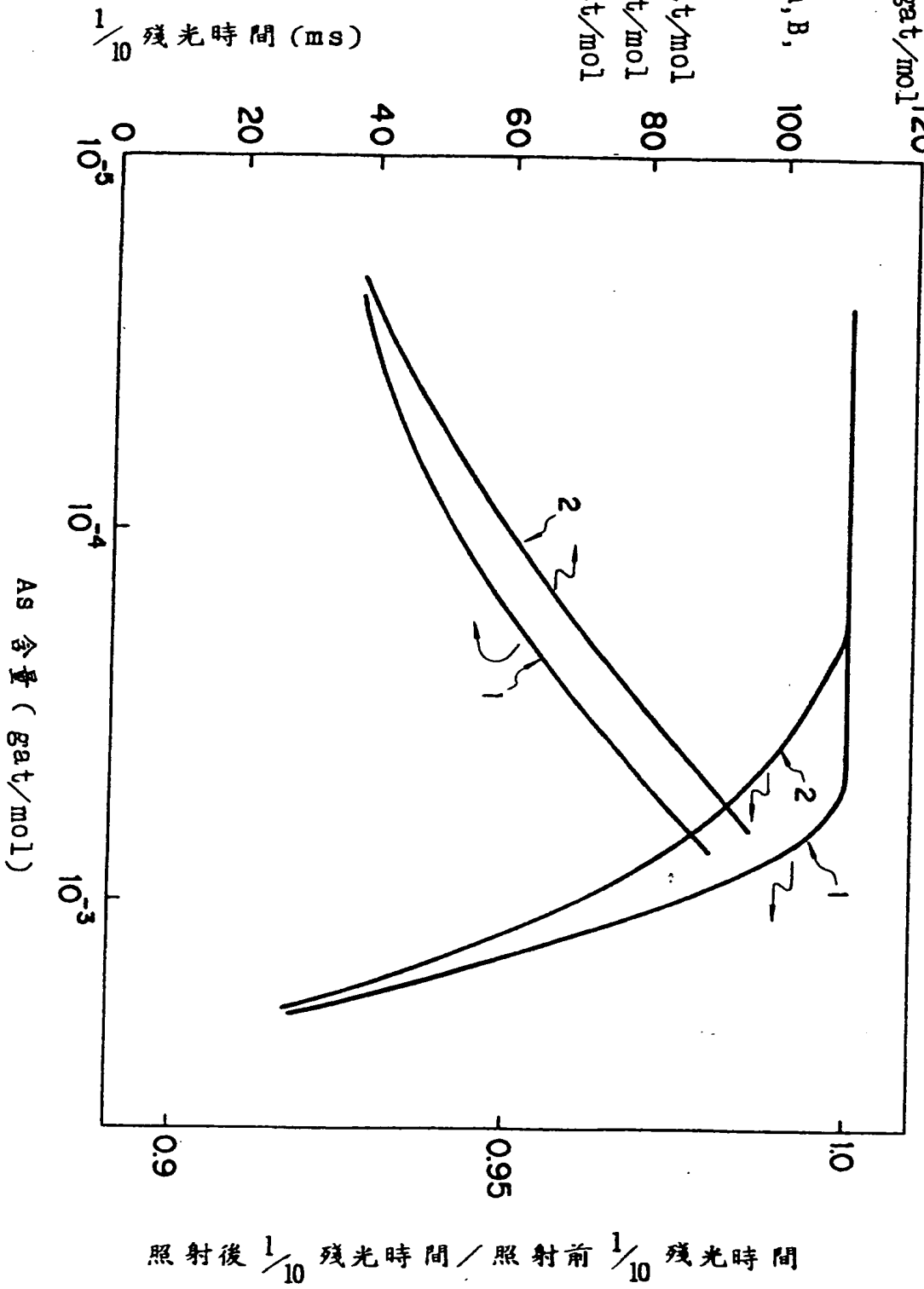
第 5 圖

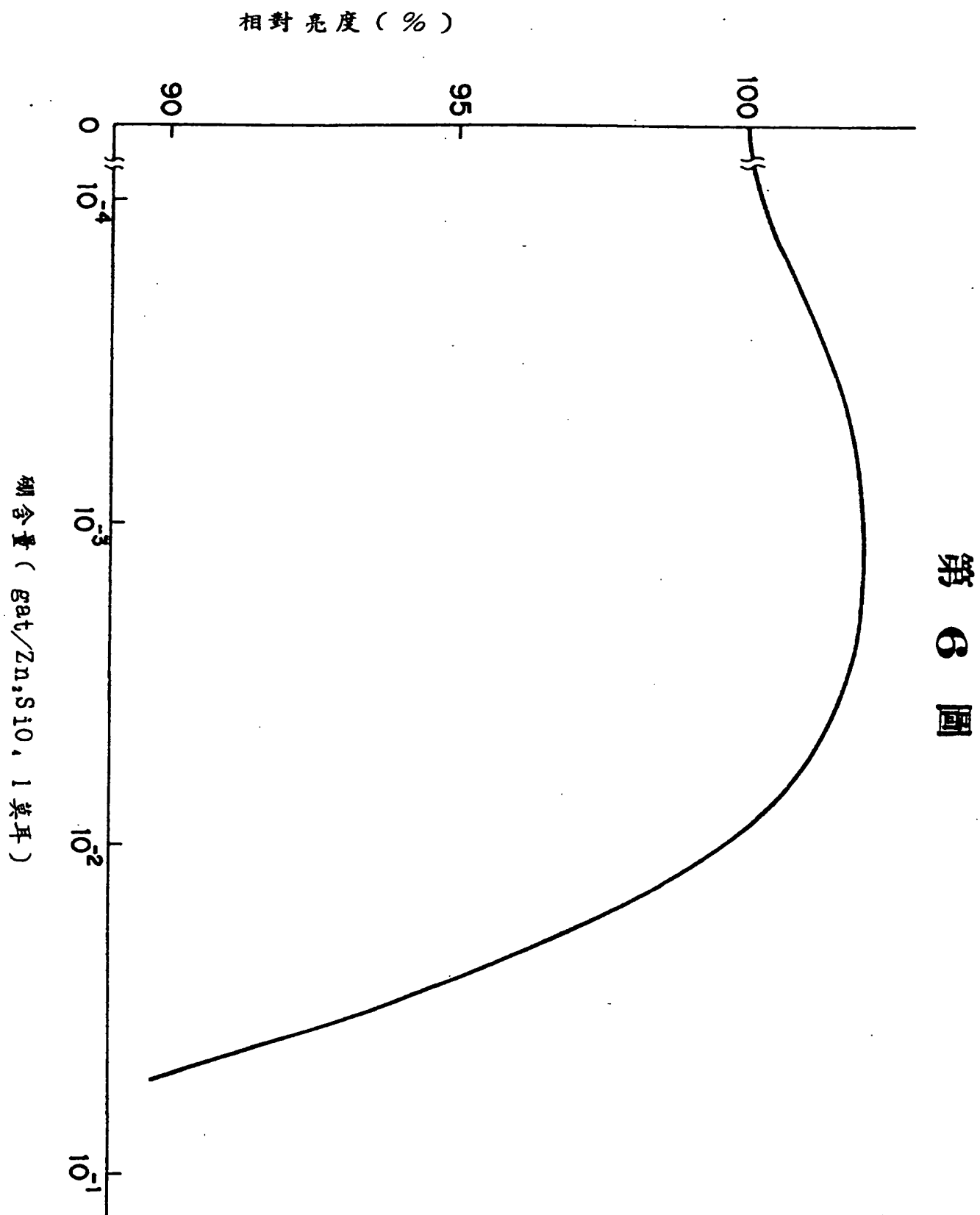
1...Zn, SiO₂:Mn, In, As, Sb

{ In = 3×10^{-3} gat/mol
Sb = 1×10^{-3} gat/mol

2...Zn, SiO₂:Mn, B,
In, As, Sb

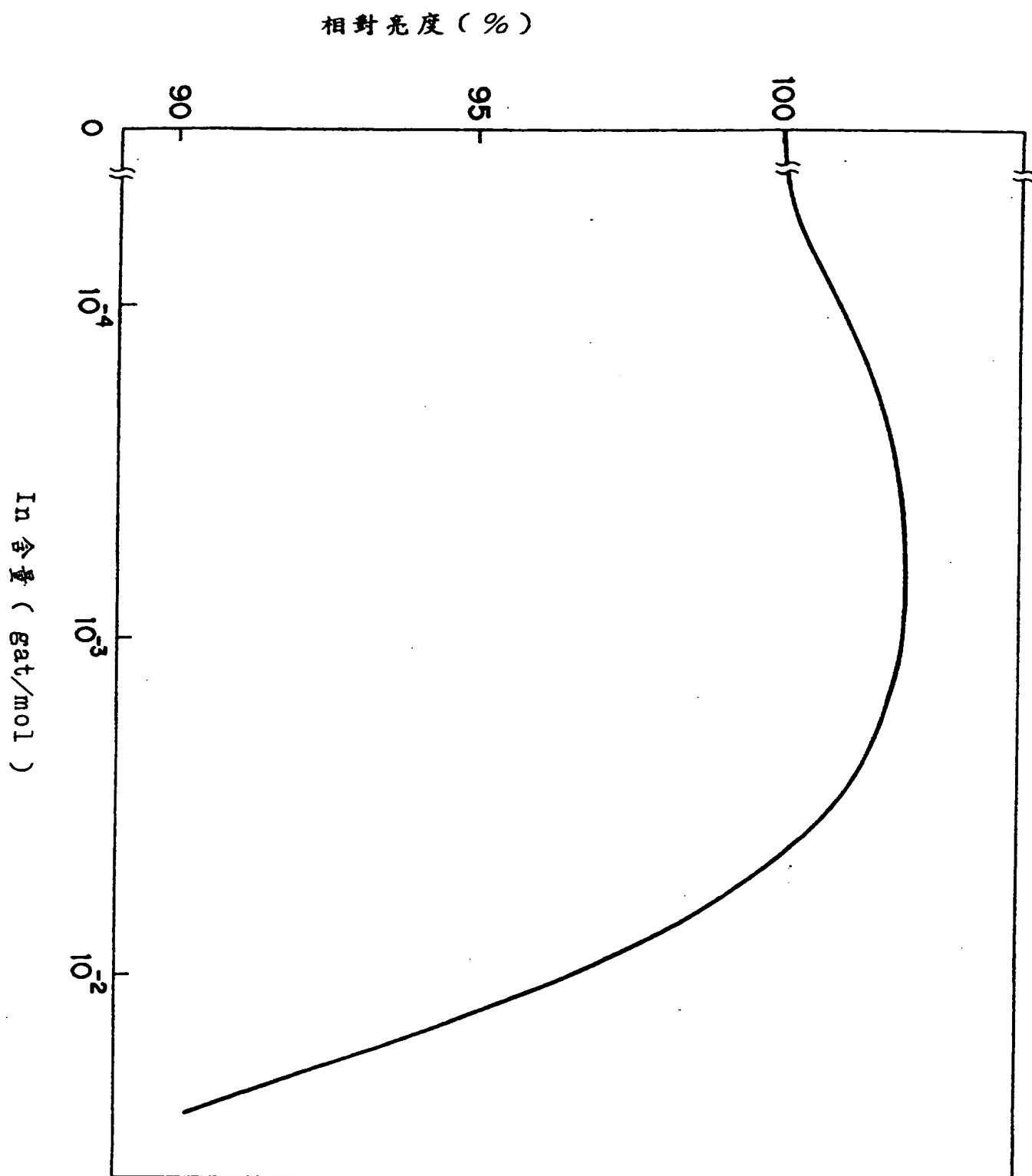
{ B = 3×10^{-3} gat/mol
In = 1×10^{-3} gat/mol
Sb = 2×10^{-3} gat/mol





第 6 圖

第 2 圖



7/11/修正
11/11/修正

第 76103280 號「螢光體」專利案

(78年2月修正)

申請專利範圍：

1. 一種矽酸塩螢光體，含錳為賦活劑，並含有三價元素和五價元素，其特徵為，該三價元素為硼和銦至少其一，該五價元素為砷，銻，和鉛至少其一，而該三價元素之含量為 $1 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-2}$ 克原子 / 莫耳，該五價元素之含量為 3×10^{-3} 克原子 / 莫耳以下，且上述三價和五價元素的含量莫耳比（三價元素 / 五價元素）為 1.5 以上者。
2. 如申請專利範圍第 1 項之矽酸塩螢光體，其中，該三價元素僅有硼時，其含量為 $2 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-2}$ 克原子 / 莫耳者。
3. 如申請專利範圍第 1 項之矽酸塩螢光體，其中，該五價元素僅有銦時，其含量為 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$ 克原子 / 莫耳者。
4. 如申請專利範圍第 1 項之矽酸塩螢光體，其中，該砷含量為 1×10^{-3} 克原子 / 莫耳以下者。
5. 如申請專利範圍第 1 項之矽酸塩螢光體，其中，該三價元素含量僅有硼時，或銦和硼時在 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ 克原子 / 莫耳範圍，僅有銦時，在 $2 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3}$ 克原子 / 莫耳，而莫耳比（三價元素 / 五價元素）在 1.8 以上者。
6. 如申請專利範圍第 1 項之矽酸塩螢光體，其中，該

- 含量莫耳比（三價元素／五價元素）在 1.8 以上者。
7. 如申請專利範圍第 6 項之矽酸塩螢光體，其中，該五價元素僅有砷，而該含量之莫耳比（三價元素／五價元素）在 5 以上者。
 8. 如申請專利範圍第 1 項之矽酸塩螢光體，其中，該砷含量在 $7 \times 10^{-5} \sim 8 \times 10^{-4}$ 克原子／莫耳範圍者。
 9. 如申請專利範圍第 1 項之矽酸塩螢光體，其中，該錳賦活量在 $1 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2}$ 克原子／莫耳範圍者。
 10. 如申請專利範圍第 9 項之矽酸塩螢光體，其中，該錳賦活量在 $2 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ 克原子／莫耳範圍者。
 11. 如申請專利範圍第 1 項之矽酸塩螢光體，其中，該五價元素為砷，且砷和硼含量分別為 $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ 克原子／莫耳及 $3 \times 10^{-3} \sim 1.2 \times 10^{-2}$ 克原子／莫耳範圍者。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.